

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-313018

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 291/02	M P Z	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平6-84947	(71)出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カーラーボッシュェストラッセ 38
(22)出願日	平成6年(1994)4月22日	(72)発明者	ノルベルト ニースナー ドイツ連邦共和国 フリーデルスハイム ブールシャーホーフ 10
(31)優先権主張番号	P 4 3 1 3 0 8 7. 9	(72)発明者	フリードリヒ ザイツ ドイツ連邦共和国 フリーデルスハイム フォン・ヴィーザーシュトラッセ 1
(32)優先日	1993年4月22日	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマー性の粒状グラフト重合体の製法

(57)【要約】

【目的】 エラストマー性の粒状グラフト重合体の製法。

【構成】 予め形成されたグラフト可能なエラストマー性の重合体の存在下でグラフトの形成と共に単量体を重合させて粒状グラフト重合体を製造する場合に、重合開始剤としてアルカリ金属過硫酸塩、二価の鉄塩及びアルカリ金属ホルムアルデヒドスルホキシレートを含む酸化還元系を使用する。

【効果】 有害物質を使用することなく、すぐれた結合力を有するグラフト重合体を得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め形成されたグラフト可能なエラストマー性の重合体（グラフト用のベース）の存在下で、グラフトの形成と共に1又は複数の単量体を重合させてエラストマー性の粒状グラフトポリマーを製造する方法において、重合開始剤として、アルカリ金属過硫酸塩、二価の鉄塩及びアルカリ金属ホルムアルデヒドスルホキシレートを含む酸化還元系を使用することを特徴とする、エラストマー性の粒状グラフト重合体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、もろい熱可塑性物質に衝撃抵抗性を付与するために使用することが意図されるエラストマー性の粒状グラフト重合体、及びこれから製造され、改良された強靱さを有する熱可塑性成形材料に関する。

【0002】

【従来の技術】エラストマー性の核、即ち、0℃以下のガラス転位温度を有する重合体からの粒状グラフト重合体の製造、及び例えば乳化重合によるグラフトは既知である。この目的のために、グラフト用のベースが、適当な単量体の乳化重合によりまず製造される。グラフトを形成させるための単量体は、次いでグラフト用のベースの存在下で重合され、極めて高い割合でグラフト用ベース上にグラフトされる。次いで、上述のようにこの粒状グラフト重合体は、本質的にもろくて、衝撃感受性の熱可塑性物質に衝撃強度を付与するために使用される。グラフト化のための単量体は、グラフトにより変性されるべき熱可塑性物質と相容性であるように（compatible）選択される。かかる衝撃変性の製造は長いこと既知であり、例えば米国特許第3,055,859号及びドイツ国特許第1,260,135号に記載されている。

【0003】かかる粒状グラフト重合体の製造における主要な問題は、グラフト用のベースへのグラフトの結合である。結合力が弱い場合には、衝撃変性作用は不十分であり、この結果、不十分な強靱性を有する生成物が得られるのみである。

【0004】結合力を改善するために、種々異なる方法が提案されている：ヨーロッパ特許第450511号は、使用されるグラフト用のベースが酸性基を有する重合された単量体を有し、その上にグラフトとして塩基性基を有する単量体がグラフトされている重合体である場合に、結合力が改善されることを記載している。これらから製造された熱可塑性成形材料は、鈍い（dull）表面を有している。他の可能性として、ヨーロッパ特許第445601号には、グラフト用のベース中でアクリル酸又はメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステルを使用することが記載されているが、鈍い（dull）生成物は得られない。

【0005】アクリレートゴム型のグラフト用ベースへのグラフト結合を特に意図した方法は、グラフトー結合をする単量体の使用及び例えば、ヒドロペルオキシ基の導入によるゴムのグラフト箇所数の増加を想定している。これは、フリーラジカル形成剤としての酸素を使用する一方で、他方フリーラジカル重合を開始させるために酸化還元系を使用している。

【0006】例えば、次の文献はスチレン及びアクリロニトリルによる（ASA重合体の製造のための）グラフト化に関する：ヨーロッパ特許第89086号；83946；76162；51875；186926；158347；108350；106293；米国特許第4764563号；カナダ特許第1149984号。

【0007】しばしば言及される酸化還元系は、クメンヒドロペルオキシド、鉄（II）塩及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの混合物である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】クメンヒドロペルオキシドは、特に、種々の重大な欠点を有しており、特に有害な物質であると考えられているので、本発明の目的はアクリレートゴム上にスチレン及びアクリロニトリルを重合及びグラフト化するためのゴムに対するグラフトの良好な結合力を確保し、不都合な特性を有しない酸化還元系を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】ところで、この目的は、アルカリ金属過硫酸塩（アルカリ金属ペルオキシジスルフェート）、鉄（II）塩及びアルカリ金属ホルムアルデヒドスルホキシレートを含む酸化還元系を、好適には錯化剤とともに使用すると、ゴム（グラフト用のベース）に対するグラフトの特に良好な結合をもたらすことにより達成されるということを見出した。

【0010】本発明は、予め形成されたグラフト可能なエラストマー性の重合体（グラフト用のベース）の存在下で、グラフトの形成と共に／又は複数の単量体を重合させて、エラストマー性の粒状グラフト重合体を製造する方法に直接に関係し、この方法は、重合開始剤として、アルカリ金属過硫酸塩、二価の鉄塩及びアルカリ金属ホルムアルデヒドスルホキシレートを含む酸化還元系を使用する。

【0011】過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム又は過硫酸カリウムが好適に使用され、特に好適には過硫酸カリウム（又はカリウムペルオキシジスルフェート、 $K_2S_2O_8$ とも記載される）が使用される。

【0012】好適に使用される鉄（II）塩は、解離した水溶液中においてほんの僅かに塩基性であるか、又は、ほんの僅かに酸性のものである。

【0013】硫酸第II鉄（必要ならば、硫酸鉄（II）・7水和物、 $FeSO_4$ の形で使用される）が好適に使用される。

【0014】原則として、ホルムアルデヒドスルホキシレートは酸化状態ⅠⅠに転換されるので、鉄（ⅠⅠⅠ）塩を使用することも可能である。

【0015】さらに、使用される還元剤は、ヒドロキシメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩（カリウム、アンモニウム又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、好適にはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、 $\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S}$ 、必要に応じて二水和物）である。後者は、一般に市販の物を利用できる（例えば、ロンガリット（Rongalit）C、BASF社の商品名）である。

【0016】グラフト用のベースとして使用されるゴムは、好適には、適当な単量体の乳化重合により得られる。適当な単量体はフリーラジカル開始剤によりエマルジョン重合させることができ、新規な酸化還元系がまた好適に使用される。適当な単量体は好適にはアクリレート、特に好適には8個までの炭素原子のアルキル基であるアクリル酸アルキルエステル、特にn-ブチルアクリレート及びエチルヘキシルアクリレートである。上述の単量体及び50重量%までの他のエチレン性不飽和の単量体、例えばスチレン及びそのアルキル置換誘導体、例えばアルファ-メチルスチレン及びp-メチルスチレン、及びアルキルメタアクリレート、例えばメチルメタアクリレート及びエチルメタアクリレート、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリロニトリルを含有する共重合体の混合物も使用できる。

【0017】上述のアクリレート乳化ゴムは好適には架橋されている。架橋剤として、0.1～5、好適には0.2～4重量%の多官能性、エチレン性不飽和の単量体が使用される。例として、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、アリル（メタ）アクリレート及びトリアリル（イソ）イソシアヌレートが挙げられる。アクリル酸とトリシクロデセニルアルコールとのエステルは、特に好適な架橋単量体であることが判明している（ドイツ特許第1260135号を参照）。

【0018】乳化重合によるグラフト用のベースの製造はすでに知られており、例えば、ドイツ特許1260135号に記載されている。この目的のために、単量体（複数単量体）を、0～100℃、好適には20～80℃、特に好適には40～60℃で、乳化水溶液中で重合させる。慣用の乳化剤、例えば、アルキルスルホン酸又はアルキルアリールスルホン酸のアルカリ金属塩、アルキルスルフェート、スルホン酸の脂肪族アルコールエステル、10～30個の炭素原子の高級脂肪酸の塩又はレジンソープが使用できる。好適な態様において、乳化剤の量に基づいて、100重量%までの、ポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシドのようなポリアルキレンオキシドを混合し、エマルジョンの安定性を増大させることもできる。グラフト用のベースの製造において

使用される単量体の全重量に基づいて、0.3～5、好適には0.5～2重量%の量の乳化剤を使用するのが好都合である。一般に、2:1～0.7:1の水/単量体の割合が使用される。使用する重合開始剤は、好適には慣用の過硫酸塩、即ちカリウムペルオキシジスルフェート（KPS）である。特に好適な態様において、重合されるべきアクリレート分散物中の1600gの固体含量に基づいて、1～10/0.5～10/0.01～1、好適には8/1～6/0.02～0.1の割合の過硫酸塩/ロンガリット/鉄（ⅠⅠ）塩から成る酸化還元系を使用することができる。

【0019】pHを5～9に設定するための慣用の緩衝物質、例えば、（重）炭酸ナトリウム又はピロリン酸ナトリウム、及び3重量%までの分子量調節剤、例えば、メルカプタン、テルピノール又はダイマー性のアルファ-メチルスチレンを重合用の助剤として使用することができる。

【0020】原則として、乳化重合以外の方法、例えば塊状重合又は溶液重合によりグラフト用のベースを製造し、次いで得られた重合体を乳化することも可能である。適当な方法は知られている。

【0021】グラフト用のベースの平均粒子径は、30～1000nm、好適には50～700nmである。

【0022】次のグラフト化工程において、単量体混合物は、鉄（ⅠⅠ）塩、過硫酸塩及びスルホキシレートを含む酸化還元系の存在下でグラフト用のベース中に入れる。エチレンジアミン四酢酸のような錯化剤の存在が好ましい。グラフト化は、本質的には、ベース段階の重合化と同じ温度、即ち0～100℃、好適には20～80℃、特に40～60℃で実施される。

【0023】グラフトされるべき単量体を、まず、グラフトされるゴムベースと混合し、過硫酸塩/ロンガリット/鉄（ⅠⅠ）塩を含む酸化還元系と一緒に重合させるか、又はこの酸化還元系の個々の成分を用いて（この場合には酸化還元系の残りの成分は重合の途中で添加して）重合させる。

【0024】好適な態様において、グラフトすべき単量体の小部分をゴム状のグラフト用のベースの水性分散液に添加することができ、次いで、残りの（大部分の）単量体を好適には1～10時間かける供給方法により滴加する。酸化還元系は最初に全部又はグラフト用のベースとともに一部分ずつ入れる。好適な態様は次のとおり：

a) 水中のグラフト用のベース、鉄（ⅠⅠ）塩及び錯化剤を最初にとり、反応温度に加熱し、開始剤（過硫酸塩）を添加する（開始剤を最初にとることも可能である）、そして単量体をロンガリットCとともに添加する。

【0025】b) a)と同様にするが、今度は開始剤（過硫酸塩）を単量体とともに添加する。

【0026】使用される単量体混合物は、グラフト重合

体が変性される熱可塑性物質と相容性であるように選択される。グラフトの製造のために使用される単量体混合物は、一般に架橋単量体を含有しない。好適な単量体は、ビニル芳香族単量体、例えば、スチレン、アルファ-メチルスチレン又はp-メチルスチレン、アルキル基が1~4個の炭素原子を有するアルキルアクリレート及びメタアクリレート、例えば、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート又はエチルヘキシルアクリレート、アクリロニトリル又はメタアクリロニトリルである。マレイン酸及びそのイミド例えばN-フェニルマレイミド、及びその無水物、例えば無水マレイン酸も好適である。グラフト化される単量体は、全グラフト共重合体中のそれらの含量が10~50、好適には20~40重量%であるような量で使用される。

【0027】特に好適な1態様において、新規方法が、スチレン/アクリロニトリル共重合体又はメチルメタアクリレート重合体を強靱にするための粒状グラフト共重合体を製造するために使用される。この場合、スチレンとアクリロニトリル又はメチルメタアクリレートとを、所望により他のモノマーとともに含有する単量体混合物がグラフトの製造のために選択される。

【0028】特別な1態様において、過硫酸塩/スルホキシレート/鉄(II)塩を含む新規な酸化還元系が水性単量体溶液又は分散液の非モノマー化(demonomerization)のために使用される。水性アクリロニトリル又はスチレン溶液(アクリロニトリルは実質的にスチレンよりも一層水溶性である)又はこれらの単量体の分散液の非モノマー化がその例である。非モノマー化において形成される重合体の凝固を避けるため、もし石ケン又は乳化剤が非モノマー化工程の前、間又は後に添加されるならば好都合である。これらの乳化剤は、必要はないが、上記のものと同一のものとすることができる。過硫酸塩/スルホキシレート/鉄(II)塩は、非重合の単量体1600gに基づいて、1~10/0.5~10/0.1~1、好適には2~8/1~6/0.02~0.1の割合で使用される。

【0029】新規な方法により製造される成形材料は、他の成分として、熱可塑性成形材料のために通常使用されるもののような添加剤を含有する。これらの例は、充填剤、相容性可塑性物質、静電気防止剤、酸化防止剤、難燃化剤、潤滑剤、離型剤、染料及び顔料である。添加剤は、通常量で、好適には熱可塑性成形材料の全重量に基づいて、0.1~30重量%の量で使用される。新規な材料は、窓プロファイル、庭用備品、ポート、サイン、ランプカバー、自動車用部品及びおもちゃのような種々の成形物を与えるために、熱可塑性物質を処理するために一般に使用される方法、例えば押し出し及び射出成形により処理される。新規な材料は高い衝撃強度が要求される成形物の製造のために特に適している。

【0030】

【実施例】

使用した原料

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート

2水和物(ロンガリットC, BASF社からの市販製品)

硫酸鉄(II)・7水和物

クメンヒドロペルオキシド(80%濃度の溶液として、比較のため)

tert-ブチルヒドロペルオキシド(80%濃度の溶液として、比較のため)

エチレンジアミン四酢酸テトラナトリウム塩(EDTA-Na, トリロンB, BASF社の市販製品)

イソセリンジ酢酸(ISDA; トリロンES, BASF社の市販製品)

成分A: 水150kg中のn-ブチルアクリレート16kg及びトリシクロデセニルアクリレート0.4kgを、攪拌下に、C₁₂~C₁₈-パラフィンスルホン酸のナトリウム塩0.5kg、カリウムペルオキシジスルフェート0.3g、重炭酸ナトリウム0.3kg及びピロリン酸ナトリウム0.15kgを添加しながら、60℃に加熱した。重合の開始後10分して、n-ブチルアクリレート82kg及びトリシクロデセニルアクリレート1.6kgの混合物を3時間かけて添加した。単量体の添加が終了したら、乳濁液をさらに1時間60℃で保持した。架橋したブチルアクリレート重合体の生成乳濁液は、40%の固体含量を有していた。

【0031】グラフト化は、第1表~第5表に記載のとおりにして実施した。

【0032】ゲル含量: グラフト重合体をt-ブチルメチルエーテル中で室温にて1日間膨張させ、可溶性部分を分離させる。不溶性部分(採取した重量の割合で表現されている)は、ゲル含量を与え、これは、その他が同一の重合条件において、架橋されたアクリレートベースゴムへのグラフトの結合の品質に反映する。

【0033】ワーキングアップ: 次に、グラフトゴムは、ウェルナー アンド フライデラー(Werner & Pfleiderer)社のZSK30 二軸スクリュウ押し出し機中で、35重量%のアクリロニトリル単量体の単位を含有するポリスチレン/アクリロニトリル共重合体(粘度数80ml/g, 23℃でジメチルホルムアミドの0.5%濃度の溶液として測定する)と250℃にて1:1の重量比で混合し、押出させ、そして粒状化させた。下記試験のための成形は、記載射出成形温度において射出成形された。

【0034】試験:

a_k: ノッチ(notched)衝撃強度(射出成形温度(℃)/試験温度(℃))。単位: kJ/m²(DIN53, 460)

DTT: ドロップチューブ試験(Drop tube

test) (射出成形温度/試験温度=280/23)。単位: Nm (DIN 53, 443)

1. 過酸化物の作用

正確な比較を可能とするために、tert-ブチルヒドロペルオキシド (t-BuOOH)、クメンヒドロペルオキシド (CHP) 及びカリウムペルオキソジスルフェート (KPS) を各々の場合に同じモル量 (12 ミリモル) で使用することができる。

【0035】第1表

過酸化物の作用

試験番号	T [°C]	開始剤	ゲル 含量 [%]	ak, 220/23 [kJ/m ²]	ak, 280/23 [kJ/m ²]	DTT [Nm]
実施例 1	45	KPS	97.5	22	33	31
実施例 1	65	KPS	98.1	27	32	35
比較例 1	45	t-BuOOH	95.7	21	30	27
比較例 2	45	CHP	94.2	15	22	28
比較例 3	65	t-BuOOH	95.0	25	28	32
比較例 4	65	CHP	95.2	25	28	31

【0037】KPSの量の効果は、次表より明らかである。

【0038】第2表

KPSの量の作用

調製: 成分A 4, 050 g (40%濃度=1, 620 gの固体)、水2300 g、硫酸鉄(II)・7水和物0.07 g及びEDTA-Na 0.45 gを45℃に

調製: 成分A 4050 g (40%濃度=1620 gの固体)、水2300 g、硫酸鉄(II)・7水和物0.07 g及びEDTA-Na 0.45 gを温度Tに加熱する。その後、開始剤を添加し、5分後にスチレン810 g及びアクリロニトリル270 gから成る供給物1を、水100 ml中のスルホキシレート2.3 gから成る供給物2とともに、3時間かけて滴加する。反応は2時間続けさせる。

【0036】

【表1】

加熱する。その後、KPSを添加し、5分後に、スチレン810 g及びアクリロニトリル270 gから成る供給物1を、水100 ml中にスルホキシレート2.3 gを含む供給物2とともに、3時間かけて滴加した。反応は2時間続行させる。

【0039】

【表2】

試験 番号	T [°C]	KPS [g]	ゲル含量 [%]	ak, 220/23 [kJ/m ²]	ak, 280/23 [kJ/m ²]	DTT [Nm]
1	45	7.2	97.9	7	19	40
2	45	3.6	98.0	8	21	45
3	45	1.8	96.7	10	21	44
4	45	0.9	96.5	11	21	46

【0040】2. 鉄塩の作用及び錯化剤の作用

鉄の高含量は、エマルジョンスチール釜の腐食及び黄色化といった望ましくない現象を伴うので、鉄含量をできるだけ低く維持するための試みがなされるべきである。下記の表において、良好な製品の品質のために必要とされる鉄含量が最適化される。錯化剤の量は、また、鉄塩の量と同時に減らされている。

【0041】第3表

鉄塩の量の作用

調製: 成分A 4, 050 g (40%濃度=1, 620 g固体)、水2, 300 g、硫酸鉄(II) 8水和物及びEDTA-Naを45℃に加熱する。その後、KPS 3.6 gを添加し、5分後に、スチレン810 g及びアクリロニトリル270 gから成る供給物1を、水100 ml中にスルホキシレート2.3 gを含む供給物2とともに、3時間かけて滴加する。反応は2時間続行させ

る。

【0042】

【表3】

試 番	試 号	FeSO ₄ 7H ₂ O [g]	EDTA-Na [g]	ゲル 含量 [%]	ak, 220/23 [kJ/m ²]	ak, 250/23 [kJ/m ²]	ak, 280/23 [kJ/m ²]	ak, 220/0 [kJ/m ²]	ak, 250/0 [kJ/m ²]	ak, 280/0 [kJ/m ²]
1		0.07	0.45	98.1	26	28	28	5	6	11
2		0.04	0.25	98.2	22	28	28	5	7	12
3		0.02	0.13	98.4	9	26	23	4	6	7
V-1		-	-	97.3	9	15	26	2	5	10

【0043】鉄塩に関連して錯化剤の量の効果は小さく、下記表に示されるとおりである（調製については、上記参照）。代替の生物分解可能な錯化剤（トリロンES=イソセリン二酢酸、ISDA）が使用されるとき、グラフト重合体の良好な特性が得られる。

【0044】

【表4】

試 番	試 号	EDTA-Na [g]	ISDA [g]	ゲル 含量 [%]	ak, 220/23 [kJ/m ²]	ak, 250/23 [kJ/m ²]	ak, 280/23 [kJ/m ²]	ak, 220/0 [kJ/m ²]	ak, 250/0 [kJ/m ²]	ak, 280/0 [kJ/m ²]
1		0.45	-	97.8	30	29	25	4	6	10
2		0.30	-	97.5	27	30	23	5	8	10
3		0.20	-	97.6	28	27	25	3	8	10
4		0.10	-	97.5	26	28	25	5	8	10
5		-	0.45	98.1	29	28	22	6	6	10
V-2		-	-	96.4	8	25	22	4	6	9

【0045】3. 金属塩の作用

第5表

調製：成分A 4,050g（40%濃度=1,620g固体）、水2,300g、金属塩及びEDTA-Na 0.45gを45℃に加熱する。その後、KPS3.6gを添加し、5分後に、スチレン810g及びアクリロニトリル270gから成る供給物1を、水100ml中にスルホキシレート2.3gを含む供給物2とともに、3時間かけて滴加する。反応は2時間続行させる。

【0046】

【表5】

試験 番号	金属塩 [g]	$a_k, 220/23$ [kJ/m ²]	$a_k, 250/23$ [kJ/m ²]	$a_k, 280/23$ [kJ/m ²]	$a_k, 220/0$ [kJ/m ²]	$a_k, 250/0$ [kJ/m ²]	$a_k, 280/0$ [kJ/m ²]
1	-	13	8	7	2	2	2
2	FeSO ₄ ' 0.04	7	16	21	2	5	7
3	TiOSO ₄ ' 0.04	15	8	7	1	3	3
4	VO ₂ SO ₄ ' 0.04	10	8	7	1	2	2
5	MnSO ₄ ' 0.04	10	8	7	1	2	3
6	CoSO ₄ ' 0.04	11	8	7	1	2	3
7	CuSO ₄ ' 0.04	12	8	7	1	3	3
8	Ce(SO ₄) ₂ ' 0.04	14	7	7	1	3	3

フロントページの続き

(72)発明者 ヴォルフガング フィッシャー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン リンデンベルガー シュトラッセ

(72)発明者 クリスティン ティーフェンゼー
ドイツ連邦共和国 ヴェストハイム ベー
トーベンシュトラッセ 1